

4/7/5
DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000779605

WPI Acc No: 71-21252S/197112

Heat - stabilization of polyamide

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC

JP 71011591 B

Week
197112 B

Priority Applications (No Type Date): JP 6738592 A 19670617

Abstract (Basic): JP 71011591 B

Method for the production of polyamide having good heat stability by incorporating a copper compound or copper compound and halogide, and a tropolone derivative. Tropolone derivative used is, e.g. 3-methyl-, 4-methyl-, 3-ethyl-, 4-ethyl-, 4-isopropyl-, 3-isopropyl-, 5-isopropyl-, 4-phenyl-, 3-bromo, and 5-bromo- tropolone. The copper salt used is copper acetate, copper salicylate, copper stearate, copper sulphide etc. As halide, potassium iodide, sodium iodide, stannous chloride, ferric chloride, or an aromatic iodide are used. Quantity of copper salt incorporated may be 10 - 200 ppm, pref. 30 - 90 ppm based on polyamide and that of inorganic halide 0.05 - 0.5 wt.%, pref. 0.3 - 0.2 wt.% based on polyamide, quantity of tropolone derivative may be 0.5 - 5 moles, pref. 1 - 3 moles based on copper salt.

Derwent Class: A24; A61

International Patent Class (Additional): C08G-000/00

⑤Int. Cl.

⑥日本分類

日本国特許庁

⑩特許出願公告

C 08 g
C 08 k
D 01 f

25 H 62
25 H 05
26 C 3
26 D 5
42 D 11

⑩特許公報

昭46-11591

④公告 昭和46年(1971)3月24日

発明の数 1

(全5頁)

④ポリアミドの熱安定化法

⑥特 願 昭42-38592
⑥出 願 昭42(1967)6月17日
⑥発 明 者 中川幸治
延岡市山月町4770
同 楠瀬哲弘
延岡市中川原町2の4850
同 妻木達一
延岡市中川原町2の4920
⑥出 願 人 旭化成工業株式会社
大阪市北区堂島浜通1の25番地
1
代 理 人 弁理士 川瀬良治

発明の詳細な説明

本発明は熱的作用に対して安定なポリアミドを製造する方法に関するものである。

一般にポリアミドは比較的高温の雰囲気中に放置すると次第に褐色に着色しその機械的性質の低下が起る。その改善法として、従来芳香族アミン類、フェノール類、メルカプトベンズイミダゾール類、リン化合物、銅塩、銅塩と有機塩基のハロゲン酸塩、銅塩と無機ハロゲン化合物などをポリアミド中に添加する方法が提案されている。然るに、これらの化合物によるポリアミドの安定化は、耐熱性が不十分であつたり、耐熱性は良好であつても重合体をかなり濃色に汚染したり、ポリマー中に着色した異物を生成したりして実際に良好な製品を得る上に使用されるものは数少ない。特に銅化合物はポリアミドの耐熱性を著るしく向上させるがポリアミド製造中に大きな支障をもたらす。例えば酢酸銅、バルミチン酸銅、ステアリン酸銅等の脂肪酸の銅塩、又はサルチル酸銅、アントラニル酸銅等の芳香族カルボン酸の銅塩のみをポリアミド中に添加する場合にはポリアミド中で濃色に着色したり、析出物が生成し、かつ重合体を著るしく汚染する。また、銅塩と有機塩基のハロゲン

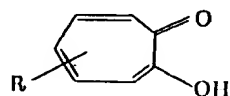
化水素酸塩を添加する場合には析出物の生成は抑えられるが、重合体の成形性を著るしく悪化させるなどの欠点を有している。更に最も良好な熱安定性を与える銅塩とアセカリ金塩ハロゲン化合物を5添加する場合にもポリアミド中で若干の析出物が生成し、そのため成形性を悪化させている。例えば繊維状フィラメントに成形する場合、紡口の直前にあるフィルターを閉塞したり、また溶融紡糸中紡糸口金の端面に溶融重合体の液滴または小球10を形成し、これが次第に大きくなり、ついには紡口を出た糸状重合体に付着し、そのため紡口直下で糸状重合体の切断が起つたり切断しない場合でも次の延伸工程での糸切れの原因となつている。

このような銅塩の使用における欠点を改良するため、8-オキシキノリン銅塩を使用し異物の生成を防止する方法、ヨウ化銅を使用する方法、銅または銅化合物と元素状ヨウ素を使用する方法等が提案されている。しかしこれらの方法では使用する化合物がポリアミドと相溶性が悪いためポリ20アミドへの均一な添加が困難である。また、8-オキシキノリン銅塩の使用は異物の析出が多少生じる欠点を有している。

本発明者らはポリアミドの耐熱性を改善するために、広範囲の物質について検討した結果、添加25剤として銅塩あるいは銅塩とハロゲン化合物にトロポロン誘導体を併用することにより、従来のポリアミドの着色、析出物の生成などの欠点を完全に回避することができ、耐熱性の著るしく改善されたポリアミドを得ることができることを発見した。30さらに詳しく説明すれば、本発明はトロポロン誘導体を銅塩あるいは銅塩とハロゲン化合物と混合してポリアミドに含有せしめる方法であり、トロポロン誘導体を併用することにより、銅塩単独あるいは銅塩とハロゲン化合物添加の際の析出物の生成35は全く抑制される。

本発明に於て使用されるトロポロン誘導体とは次の一般式で示されるものである。

3



上式において、Rは水素、アルキル基、シクロ
アルキル基、アリール基、ハロゲンなどである。

この種の物質の実例としては、3-メチル-

4-メチル-、3-エチル-、4-エチル-、4-
-イソプロピル-、3-イソプロピル-、5-イ
ソプロピル-、4-フェニル-、3-ブロム-、
5-ブロム-トロポロン類であり、モノ置換体以
外にジ置換体、トリ置換体も当然含まれる。

本発明の実施において銅塩としては、酢酸銅、
サルチル酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、硫
酸銅、ヨウ化銅などの有機、無機酸銅を含み、ハ
ロゲン化物としては、ヨウ化カリ、ヨウ化ナトリ
ウム、塩化第一スズ、塩化第二鉄、芳香族ヨウ素
化合物などである。

本発明に於て前記化合物を含有せしめる方法と
しては、重合前モノマーに添加する方法、重合後
ポリアミドに加える方法いずれでも良く、その添

4

※ 加量は銅塩がポリアミドに対して銅として10~
200ppmとなる量、好ましくは30~90
ppmであり、無機ハロゲン化物はポリアミドに
対して0.05~0.5重量%, 好ましくは0.3~
0.2重量%, トロポロン誘導体は銅塩に対して
0.5~5モル、好ましくは1~3モル比の範囲で
ある。

本発明においてポリアミドとは、ジアミンとジ
カルボン酸を重合するか、モノアミノカルボン酸
またはそのアミド形成誘導体を重合することによ
つて得られる重合体並びにそれらの共重合体を総
称する。

次に実施例を述べるが、本発明はこれらに限定
されるものではない。

実施例 1

ε-カプロラクタム10000部、水30部及
び下に示した化合物をオートクレーブに入れ、
260℃密閉状態で25時間重合反応を行なわし
めた。その後電子顕微鏡で重合体を検査し、析出
物の生成の有無を判定した。その結果は表1の通
りである。

表 1

添加物 (I)	添加物 (II)	添加物 (III)	判 定
酢酸銅 5部	なし	なし	××
ヨウ化銅 4.8部	—	—	××
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	—	×
酢酸銅 0.05部	ヨウ化カリ 30部	ヒノキチオール 8.3部	○
酢酸銅 5部	—	ヒノギブオール 8.3部	○
—	—	—	○

×× 析出物多量
× 析出物あり
○ 生成なし

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンアジバート10000
部に水4000部及び下に示した化合物をオート
クレーブに入れ220℃封管状態で2時間、次い
で280℃に昇温し内圧を17.5kg/cm²に保持

しつつ3時間重合反応を行なわしめ、次いで常圧
にし重合体を取り出し、実施例1と同様に電子顕
微鏡で検査、判定した。その結果は表2の通りで
ある。

表 2

添加物 (I)	添加物 (II)	添加物 (III)	判 定
酢酸銅 5部	—	—	××
ヨウ化銅 5部	—	—	××
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 20部	—	×
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 20部	ヒノキチオール 5部	○
酢酸銅 5部	—	ヒノキチオール 5部	○
—	—	—	○

×× 析出物多量
 × 析出物あり
 ○ 生成なし

実施例 3

※部、ヒノキチオール 8.3部またはトロポロン 5部

チップ状のポリカブラミドまたはポリヘキサメチレンジアミンジパート 20を加え、よく混合し乾燥した後試験管中で280℃で窒素流通下12時間加熱した。このものを実施例1と同様の方法で判定した。

表 3 (ポリカブラミド)

添加物 (I)	添加物 (II)	添加物 (III)	判 定
酢酸銅 5部	—	—	××
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	—	×
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	ヒノキチオール 8.3部	○
ステアリン酸銅 10部	ヨウ化カリ 30部	トロポロン 5部	○
—	—	—	○

表 4 (ポリヘキサメチレンジアミンジパート)

添加物 (I)	添加物 (II)	添加物 (III)	判 定
酢酸銅 5部	—	—	××
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	—	×
酢酸銅 5部	ヨウ化ナトリウム 30部	ヒノキチオール 8.3部	○
ステアリン酸銅 10部	—	—	××
ステアリン酸銅 10部	ヨウ化カリ 30部	—	×
ステアリン酸銅 10部	ヨウ化カリ 30部	ヒノキチオール 8.3部	○

添加物(I)	添加物(II)	添加物(III)	判 定
ステアリン酸銅 10部	ヨウ化カリ 30部	トロポロン 5部	○
—	—	—	○

実施例 4

5 ※ 180℃ 4時間熱風乾燥器で処理した糸の引張

実施例1及び2で得られた重合体につき溶融紡糸を行ないポリアミドの乾熱耐久性を検討した。

強力、伸度を表5に示した。なお強力保持率は次式で示される。

但しポリカブラミドは未反応及び低重合物を熱水中で抽出したものを使用した。

$$\text{強力保持率}(\%) = \frac{\text{乾熱処理後の強力}}{\text{乾熱処理前の強力}} \times 100$$

表 5

I ポリカブラミド

添 加 物	乾 熱 処 理 前		乾 熱 処 理 後		強 力 保持率 (%)
	強力(g)	伸度(%)	強力(g)	伸度(%)	
酢酸銅 5部	285	24.2	234	20.5	82.1
{ 酢酸銅 5部 ヨウ化カリ 30部	297	25.3	275	22.1	92.6
{ 酢酸銅 5部 ヨウ化カリ 30部 ビノキチオール 8.3部	295	24.9	287	23.0	97.3
{ 酢酸銅 5部 ヒノキチオール 8.3部	291	25.0	268	21.6	92.1
な し	288	25.7	121	15.1	42.0

II ポリヘキサメチレンジアミンアジバート

添 加 物	乾 熱 処 理 前		乾 熱 処 理 後		強 力 保持率 (%)
	強力(g)	伸度(%)	強力(g)	伸度(%)	
酢酸銅 5部	321	28.2	269	24.7	84.0
{ 酢酸銅 5部 ヨウ化カリ 30部	326	29.4	300	27.2	92.1
{ 酢酸銅 5部 ヨウ化カリ 30部 ヒノキチオール 8.3部	324	29.0	314	27.8	96.8
{ 酢酸銅 5部 ヒノキチオール 8.3部	319	29.7	291	25.9	91.3
な し	321	28.7	185	18.3	57.7

9

酢酸銅にヒノキチオールを併用することにより酢酸銅単独よりも耐熱効果はかなり改良され、ヨウ化カリを併用した際とはほぼ同じ効果を示す。さらに三者を併用することにより一段と耐熱効果を上昇させる。

実施例 5

チップ状ポリカブラミド10000部に50%ヨウ化カリウム水溶液60部をよく混合し、更に酢酸銅5部、ヒノキチオール8.3部を混入する。これを減圧で乾燥した後30mmφ押出機で960 \times 10

10

※デニール/12フィラメントの糸に紡糸する。紡糸開始直前または紡糸口金端面が汚れた場合には金板板でこの汚れを取り除く。これをワイピングと称す。このワイピング後8時間内に紡糸口金端面に付着する液滴小球の数を測定、また糸切れ回数も測定する。

同様な方法で下の表6に示す化合物を添加した場合について液滴、小球の数及び糸切れ回数を測定し6回の平均値を表6に示す。

表 6

添加物(I)	添加物(II)	添加物(III)	液滴小球付着数	糸切れ回数
なし	なし	なし	4個/8時間	0~1回/8時間
酢酸銅 5部	なし	なし	10個/8時間	5回/8時間
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	なし	11個/8時間	5回/8時間
酢酸銅 5部	ヨウ化カリ 30部	ヒノキチオール 8.3部	4個/8時間	0~1回/8時間
酢酸銅 5部	なし	ヒノキチオール 8.3部	5個/8時間	1回/8時間

上表から明らかな如くトロポロン誘導体の添加によつて液滴小球付着数および糸切れ回数は銅化合物無添加の場合と同じ程度になる。

特許請求の範囲

1 ポリアミドに銅化合物或いは銅化合物とヘロ 30

ゲン化合物及びトロポロン誘導体を含有せしめることを特徴とするポリアミドの熱安定化の方法。